

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

Anmeldenummer: 82110167.2

Anmeldetag: 04.11.82

Int. Cl.³: **C 08 G 77/06, C 08 G 77/18,**
C 08 G 77/20, C 08 G 77/26,
C 08 G 77/38, C 08 F 283/12,
C 08 L 83/04, C 08 K 5/05,
C 08 K 3/20, C 08 J 5/00,
G 02 B 1/04

Priorität: 04.11.81 DE 3143820

Veröffentlichungstag der Anmeldung: 11.05.83
Patentblatt 83/19

Benannte Vertragsstaaten: AT CH DE FR GB IT LI

Anmelder: **Fraunhofer-Gesellschaft zur Förderung der angewandten Forschung e.V., Leonrodstrasse 54, D-8000 München 19 (DE)**
Anmelder: **DR. THILO & CO. Contactlinsen GmbH, Rudolf-Diesel-Ring 21, D-8029 Sauerlach (DE)**

Erfinder: **Schmidt, Helmut, Dr., Tilman-Riemenschneider-Strasse 15, D-8706 Höchberg (DE)**
Erfinder: **Philipp, Gottfried, Dr., Oskar-Popp-Strasse 7, D-8702 Kist (DE)**
Erfinder: **Kreiner, Christine F., Dr., Krenklstrasse 10, D-8000 München 81 (DE)**

Vertreter: **Barz, Peter, Dr. et al, Patentanwälte Dr. V. Schmied-Kowarzik Dipl.-Ing. G. Dannenberg Dr. P. Weinhold Dr. D. Gudel Dipl.-Ing. S. Schubert Dr. P. Barz Siegfriedstrasse 8, D-8000 München 40 (DE)**

Kieselsäureheteropolykondensate und deren Verwendung für optische Linsen, insbesondere Kontaktlinsen.

Für optische Linsen, insbesondere Kontaktlinsen, geeignete Kieselsäureheteropolykondensate sind dadurch erhältlich, daß man (a) mindestens eine im Reaktionsmedium lösliche Titan- oder Zirkonverbindung, (b) mindestens ein organofunktionelles Silan sowie gegebenenfalls (c) mindestens ein Organosilan und/oder (d) mindestens ein im Reaktionsmedium lösliches schwerflüchtiges Oxid eines Elementes der Gruppen Ia bis Va, IVb oder Vb des Periodensystems, mit Ausnahme von Titan und Zirkon, oder mindestens eine im Reaktionsmedium lösliche, unter den Reaktionsbedingungen ein schwerflüchtiges Oxid bildende Verbindung eines dieser Elemente in Abwesenheit von Wasser, gegebenenfalls in Gegenwart eines wasserfreien Kondensationskatalysators weiterkondensiert, in Anwesenheit eines wasserfreien Lösungsmittels vorkondensiert und anschließend durch Zugabe von Wasser sowie gegebenenfalls eines Kondensationskatalysators auskondensiert, wobei, bezogen auf die Gesamtanzahl der Ausgangskomponenten, 1 bis 60 Molprozent der Komponente (a), 20 bis 99 Molprozent der Komponente (b), 0 bis 40 Molprozent der Komponente (c) und 0 bis 50 Molprozent der Komponente (d) verwendet werden.

Kieselsäureheteropolykondensate, bei denen mindestens eine der Ausgangskomponenten eine polymerisierbare Doppelbindung enthält, können zusätzlich nach der hydrolytischen Weiterkondensation zu zumindest noch zähflüssiger

Konsistenz entweder (i) mit sich selbst, (ii) mit einem anderen Kieselsäureheteropolykondensat, bei dem mindestens eine Ausgangskomponente eine polymerisierbare Doppelbindung enthält, oder (iii) mit einem einfach ungesättigten, copolymerisierbaren Monomer sowie gegebenenfalls mit (iv) einem mehrfach ungesättigten Vernetzungsmittel in Gegenwart eines Radikalbildners polymerisiert werden.

5 Kieselsäureheteropolykondensate und deren Verwendung
für optische Linsen, insbesondere Kontaktlinsen.

Für Kontaktlinsen geeignete Polymerwerkstoffe müssen speziellen und kritischen Anforderungen hinsichtlich ihrer physikalisch-optischen, physiologisch-mechanischen und chemischen Eigenschaften genügen. So müssen die Materialien z.B. im sichtbaren Lichtbereich transparent sein, einen Brechungsindex vorteilhafterweise von 1,4 bis 1,5 aufweisen und insgesamt homogene und stabile optische Eigenschaften besitzen. Im physiologischen Bereich wird gefordert, daß der Polymerwerkstoff keine toxischen Substanzen abgibt und auch keine Abwehrreaktionen des Körpers hervorruft, d.h. den Hornhautstoffwechsel aufrechterhält bzw. fördert. Dies bedeutet, daß das Material über eine gute Benetzbarkeit verfügen muß, damit der Tränenfluß nicht behindert wird. Eine gute Benetzbarkeit liegt dann vor, wenn ein Tropfen einer physiologischen Kochsalzlösung von einem Volumen von 0,6 µl auf eine ebene Fläche des Polymers aufgebracht wird und der Grenzwinkel nicht größer als 30° ist. Das Polymer wird dabei vorher wassergelagert, so daß die Oberfläche so weit wie möglich hydratisiert ist. Weitere Voraussetzung ist, daß der Polymerwerkstoff eine gute Sauerstoffdurchlässigkeit aufweist, so daß die Hornhaut den für den Stoffwechsel notwendigen Sauerstoff vollständig aus der Luft erhält. Als ausreichend hierfür wird derzeit eine Sauerstoffpermeabilität vom $13 \times 10^{-11} \left[\frac{\text{ml O}_2 \cdot \text{cm}^2}{\text{cm}^3 \cdot \text{sec} \cdot \text{mmHg}} \right]$ erachtet, wobei diese Permeabilität nach der Clark-Methode ermittelt wird. Eine weitere wünschenswerte Eigenschaft ist eine möglichst hohe Wärmeleitfähigkeit, damit kein wesentlicher Wärmestau hinter der Kontaktlinse entsteht. Die bisher bekannten Polymerwerkstoffe für Kontaktlinsen wie Polymethylmethacrylat (PMMA), Celluloseacetatbutyrat (CAB), Methylmethacrylat (MMA)-Copolymere, Hydroxyethylmethacrylat (HEMA)-Hydrogele und Silicon-

kautschuk erfüllen die genannten Kriterien nur zum Teil.

5 So sind Kontaktlinsen aus PMMA zwar äußerst formstabil und zeichnen sich durch hohe optische Leistungsfähigkeit aus. Sie sind jedoch nahezu nicht sauerstoffdurchlässig und bewirken so nach längerer Tragezeit Hornhautödeme, vertical striae und Hornhautstippen. HEMA-haltige Kontaktlinsen sind

10 aufgrund des Hydrogel-Charakters des Polymers zwar von höherer Sauerstoffpermeabilität in Abhängigkeit vom Wassergehalt, allerdings neigen diese Materialien zur Ausbildung der bei Hydrogelen bekannten Ablagerungen und Einlagerungen von Fremdbestandteilen in die Linsenmatrix. Dies kann nach

15 längerer Tragezeit zu Unverträglichkeitsreaktionen im Auge führen. Außerdem ist ihre Tragedauer nur beschränkt. Aufgrund der geringen mechanischen Stabilität der Hydrogele ist des weiteren die optische Leistungsfähigkeit dieser Linsen gering, so daß nicht jede Fehlsichtigkeit korrigiert werden

20 kann. Kontaktlinsen aus CAB weisen aufgrund ihres Wassergehalts einen relativ stark ausgeprägten Hydratations- und Dehydratationszyklus auf und neigen außerdem während des Tragens zur Ausbildung von Lipidablagerungen, was dazu führt, daß die Linsen verschmieren und die Kontaktlinsen-

25 träger stark behindert werden. Außerdem reicht die Sauerstoffdurchlässigkeit nicht aus, so daß ähnliche Mangelercheinungen wie bei PMMA auftreten, wenngleich geringer ausgeprägt. Siliconkautschuklinsen weisen zwar eine hohe Sauerstoffdurchlässigkeit auf, die weit über der liegt, um

30 die Cornea während des Tragens ausreichend mit Sauerstoff zu versorgen. Diese Linsen sind allerdings äußerst schlecht benetzbar, so daß ohne weitere Oberflächenbehandlung eine ständige mechanische Reizung der Cornea auftritt. Kontaktlinsen aus Siliconkautschuk müssen deshalb einer nachträg-

35 lichen Oberflächenhydrophilierung unterzogen werden. So oberflächenbehandelte Linsen haben den Nachteil, daß die Hydrophilie nach längerer Beanspruchung verloren geht und schlecht benetzbare Areale entstehen, die wiederum verstärkt zu Ablagerungen neigen.

5 Aufgabe der Erfindung ist es daher, einen Polymerwerkstoff zu schaffen, der für optische Linsen und insbesondere Kontaktlinsen geeignet ist. Er soll den dafür gestellten Anforderungen z.B. hinsichtlich Homogenität und Brechungs-
10 liche hohe Sauerstoffdurchlässigkeit und Hydrophilie aufweisen. Diese Hydrophilie muß sich über das gesamte Material erstrecken, damit bei nachträglichen Bearbeitungen eventuelle Oberflächenhydrophilien nicht verloren gehen. Um die Bindung von Fremdstoffen zu verringern, sollte der
15 Werkstoff ferner eine geringe Wasseraufnahmefähigkeit besitzen.

Zur Lösung dieser Aufgabe eignen sich nach einer Ausführungsform der Erfindung neue Kieselsäureheteropolykondensate,
20 die dadurch erhältlich sind, daß man
a) mindestens eine im Reaktionsmedium lösliche Titan- oder Zirkonverbindung der Formel I



(I)

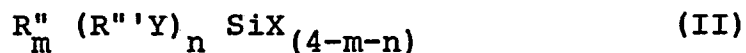
25 in der M Titan oder Zirkon bedeutet und R Halogen, Hydroxy, Alkoxy, Acyloxy oder einen Chelatliganden darstellt;

30

35

5

b) mindestens ein organofunktionelles Silan der Formel II



10

in der R'' Alkyl, Alkenyl, Aryl, Arylalkyl, Alkyl-
aryl, Arylalkenyl oder Alkenylaryl bedeutet, R''
Alkylen, Phenylen, Alkylenphenylen oder Alkenylen dar-
stellt, wobei diese Reste durch Sauerstoff- oder Schwefel-
atome oder -NH-Gruppen unterbrochen sein können, X Was-
serstoff, Halogen, Hydroxy, Alkoxy, Acyloxy oder die
Gruppe -NR'₂ (R' = Wasserstoff und/oder Alkyl) bedeu-
tet, Y ein hydrophiler Rest oder ein Rest ist, der unter
den Reaktionsbedingungen in einen hydrophilen Rest umge-
wandelt wird, m den Wert 0, 1 oder 2 und n den Wert 1, 2
oder 3 haben, wobei m + n den Wert 1, 2 oder 3 hat;
und gegebenenfalls eine oder mehrere der folgenden Kompo-
nenten c) und/oder d):

15

20

c) Organosilane der Formel III



25

in der R'', X und n die vorstehende Bedeutung haben,

d) im Reaktionsmedium lösliche, schwerflüchtige Oxide eines
Elementes der Hauptgruppen Ia bis Va oder der Neben-
gruppen IVb oder Vb des Periodensystems, mit Ausnahme
von Titan und Zirkon, oder im Reaktionsmedium lösliche,
unter den Reaktionsbedingungen ein schwer-flüchtiges
Oxid bildende Verbindungen eines dieser Elemente;
in Abwesenheit von Wasser, gegebenenfalls in Gegenwart
eines wasserfreien Kondensationskatalysators und gegebe-
nenfalls in Anwesenheit eines wasserfreien Lösungsmit-
tels vorkondensiert und anschließend durch Zugabe von Was-

30

35

5 ser sowie gegebenenfalls eines Kondensationskatalysators weiterkondensiert, wobei, bezogen auf die Gesamtmolzahl der Ausgangskomponenten, 1 bis 60 Molprozent der Komponente a), 20 bis 99 Molprozent der Komponente b), 0 bis 40 Molprozent der Komponente c) und 0 bis 50 Molprozent der Komponente d) verwendet werden.

10 Vorzugsweise werden die Kieselsäureheteropolykondensate hergestellt durch Kondensation von 2 bis 30 Molprozent, insbesondere 5 bis 20 Molprozent, der Komponente a) und 50 bis 99 Molprozent, insbesondere 60 bis 95 Molprozent, der
15 Komponente b). Bei Verwendung der Komponenten c) und d) beträgt deren Mindestgehalt vorzugsweise 1 und insbesondere 5 Molprozent, der Maximalgehalt 30 und insbesondere 20 Molprozent, jeweils bezogen auf die Gesamtmolzahl der Ausgangskomponenten.

20 In den vorstehenden Formeln (I), (II) und (III) können mehrmals vorhandene Reste R, R', R'', R''', X bzw. Y bei einer Verbindung jeweils die gleiche oder unterschiedliche Bedeutung haben.

25 Die Alkylreste bedeuten z.B. geradkettige, verzweigte oder cyclische Reste mit 1 bis 20, vorzugsweise 1 bis 10 Kohlenstoffatomen und insbesondere niedere Alkylreste mit 1 bis 6, vorzugsweise 1 bis 4 Kohlenstoffatomen. Spezielle Beispiele sind Methyl, Ethyl, n-Propyl, Isopropyl, n-Butyl,
30 sek.-Butyl, tert.-Butyl, Pentyl, n-Hexyl und Cyclohexyl. Die Arylreste enthalten z.B. 6 bis 25, vorzugsweise 6 bis 14 und insbesondere 6 bis 10 Kohlenstoffatome. Spezielle Beispiele sind Phenyl und Naphthyl, wobei Phenyl bevorzugt
35 ist.

Die Alkenylreste sind z.B. geradkettige, verzweigte oder
5 cyclische Reste mit 2 bis 20, vorzugsweise 2 bis 10 Koh-
lenstoffatomen und insbesondere niedere Alkenylreste, wie
Vinyl, Allyl und 2-Butenyl.

Die Alkoxy-, Acyloxy-, Alkylamino-, Arylalkyl-, Alkylaryl-,
10 Arylalkenyl-, Alkenylaryl-, Alkylen, Alkylenphenylen-,
Keto-, Carbonsäurealkylester- und substituierten Aminoreste
leiten sich z.B. von den vorstehend genannten Alkyl-,
Alkenyl- und Arylresten ab. Spezielle Beispiele sind Meth-
oxy, Ethoxy, n- und i-Propoxy, n-, sek-, und tert.-Butoxy,
15 Acetyloxy, Propionyloxy, Monomethylamino, Monoethylamino,
Dimethylamino, Diethylamino, Monomethylanilino, Benzyl,
Tolyl, Methylen, Ethylen, Dimethylen, Toluylen und Styryl.

Die genannten Reste können gegebenenfalls übliche Substitu-
20 enten tragen, z.B. Halogenatome, niedere Alkylreste,
Hydroxy-, Nitro- oder Aminogruppen.

Unter den Halogenen sind Fluor, Chlor und Brom bevorzugt
und Chlor besonders bevorzugt.

25

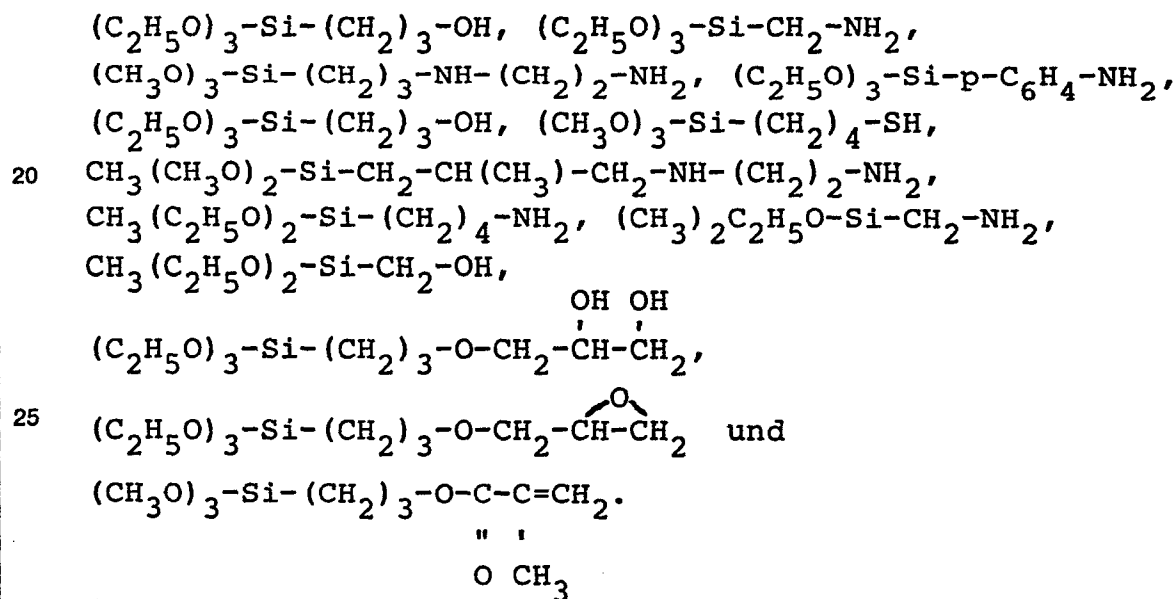
Spezielle Beispiele für Titan- oder Zirkonverbindungen

(a) sind TiCl_4 , ZrCl_4 , $\text{Ti}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$, $\text{Ti}(\text{Oi-C}_3\text{H}_7)_4$, $\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$,
 $\text{Ti}(\text{kresyl})_4$, $\text{Zr}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$, $\text{Zr}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$, $\text{Ti}(\text{acetylacetonato})_2 (\text{Oi-C}_3\text{H}_7)_2$,
 $\text{Zr}(\text{acetylacetonato})_4$ und andere Titan- oder Zirkonkomplexe mit Che-
30 latliganden, die vorzugsweise über Sauerstoff und/oder Stickstoff
koordiniert sind.

Bei den organofunktionellen Silanen (b) kann die Brücken-
gruppe R'' gegebenenfalls durch Sauerstoff- oder Schwefel-
35 atome oder -NH-Gruppen unterbrochen sein. Vorzugsweise ent-
stehen auf diese Art 2 bis 10 sich wiederholende Struktur-

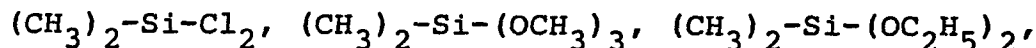
einheiten. Der Rest Y ist ein hydrophiler Rest oder ein
 5 Rest, der unter den angewandten Reaktionsbedingungen in
 einen hydrophilen Rest umgewandelt wird. Spezielle Beispiele
 für hydrophile Reste Y sind Halogenatome, Hydroxy-,
 Mercapto-, Polyol- (z.B. Glykyl oder Glyceryl), gegebenen-
 falls substituierte Amino-, quaternäre Ammonium-, Amid-,
 10 Polyamid-, Aldehyd-, Keto-, Carboxy-, Carbonsäurealkylester-,
 Sulfonsäure-, Phosphorsäure, Acryloxy- und Methacryloxy-
 gruppen. Ein spezielles Beispiel für einen Rest, der unter
 den Reaktionsbedingungen einen hydrophilen Rest ergibt,
 ist die Epoxygruppe.

15 Spezielle Beispiele für organofunktionelle Silane (b) sind:



30 Bei den organofunktionellen Silanen (b) und den Organo-
 silanen (c) haben m vorzugsweise den Wert 0 und n vorzugs-
 weise den Wert 2.

35 Spezielle Beispiele für Organosilane (c) sind:



$(C_6H_5)_2-Si-Cl_2$, $(C_6H_5)_2-Si-(OC_2H_5)_2$, $CH_2=CH-Si-Cl_3$,
 5 $CH_2=CH-CH_2-Si-(OC_2H_5)_3$, $CH_2=CH-CH_2-Si-(CH_3COO)_3$,
 $(i-C_3H_7)_3-Si-OH$ und $(CH_3)_2-Si-(OH)_2$.

Diese Silane sind zum Teil Handelsprodukte oder sie lassen
 sich nach bekannten Methoden herstellen; vgl. W. Noll,
 10 "Chemie und Technologie der Silicone", Verlag Chemie GmbH,
 Weinheim/Bergstrasse (1968).

Anstelle der monomeren Ausgangssilane (b) und (c) können
 gegebenenfalls auch vorkondensierte, im Reaktionsmedium
 15 lösliche Oligomere dieser Silane eingesetzt werden; d.h.
 geradkettige oder cyclische, niedermolekulare Teilkonden-
 sate (Polyorganosiloxane) mit einem Kondensationsgrad von
 z.B. etwa 2 bis 6.

20 Als Komponente (d) werden im Reaktionsmedium lösliche,
 schwerflüchtige Oxide oder derartige schwer-flüchtige Oxide
 bildende Verbindungen von Elementen der Hauptgruppen Ia
 bis Va oder der Nebengruppen IVb oder Vb des Perioden-
 systems eingesetzt. Vorzugsweise leitet sich die Komponen-
 25 te (d) von folgenden Elementen ab: Na, K, Mg, Ca, B,
 Al, Si, Pb, P, As und/oder V, wobei Na, Ca, Mg, B, Al, Si
 und P besonders bevorzugt sind.

Unter den schwerflüchtigen Oxiden sind Na_2O , K_2O , CaO ,
 30 As_2O_3 und P_2O_5 und B_2O_3 besonders bevorzugt.

Im Reaktionsmedium lösliche, schwerflüchtige Oxide bildende
 Verbindungen sind z.B. anorganische Säuren, wie Phosphor-
 säure und Borsäure, sowie deren Ester. Ferner eignen sich
 35 z.B. Halogenide, wie $SiCl_4$ und $HSiCl_3$, und Alkoxide, wie
 $NaOR$, KOR , $Ca(OR)_2$, $Al(OR)_3$ oder $Si(OR)_4$, wobei sich R
 von niederen Alkoholen, wie Methanol, Ethanol, Propanol

5 oder Butanol, ableitet. Weitere verwendbare Ausgangsverbindungen sind entsprechende Salze mit flüchtigen Säuren, z.B. Acetate, wie Siliciumtetraacetat, basische Acetate, wie basisches Bleiacetat, und Formiate.

10 Zur Herstellung der Kieselsäureheteropolykondensate werden die vorzugsweise wasserfreien Ausgangskomponenten im gewünschten Mengenverhältnis gegebenenfalls in Gegenwart eines wasserfreien organischen Lösungsmittels und gegebenenfalls in Anwesenheit eines wasserfreien Kondensationskatalysators
15 vorkondensiert. Beispiele für geeignete Lösungsmittel sind Alkohole, vorzugsweise niedere Alkohole, wie Methanol, Ethanol oder Butanol, Ether, vorzugsweise niedere Dialkyl-ether, wie Diethylether oder Dioxan, und deren Gemische.

20 Als Kondensationskatalysatoren für die wasserfreie Vorkondensation verwendet man wasserfreie Säuren und Basen. Als Säuren kommen insbesondere flüchtige Säuren, wie Halogenwasserstoffe oder Eisessig, die gegebenenfalls in einem der vorstehenden wasserfreien organischen Lösungsmittel gelöst sind, anorgani-
25 sche Säuren, wie Schwefelsäure, Aluminiumtrichlorid oder Bortrifluorid, oder organische Säuren, wie Ameisensäure, Essigsäure oder Propionsäure in Frage. Bei Verwendung von alkoholischen Lösungen flüchtiger Säuren, wie methanolischer 1 N HCl, kann die Gesamt-Katalysatorkonzentration z.B. bis
30 zu 50 Molprozent betragen, wobei die Zugabe vorzugsweise in Einzelportionen erfolgt.

Als Basen kommen anorganische und organische Basen, wie Ammoniak, Natrium-, Kalium- oder Calciumhydroxid oder Trialkylamine, in Frage, wobei flüchtige Basen, wie Ammoniak oder Trialkylamine, besonders bevorzugt sind.

35

Die wasserfreie Vorkondensation wird üblicherweise bei Temperaturen von 20 bis 200°C, vorzugsweise 50 bis 150°C und insbesondere bei der Siedetemperatur des Lösungsmittels durchgeführt.

5 Gegebenenfalls kann man zunächst einen Teil einer, mehrerer oder aller Ausgangskomponenten vorkondensieren, dann die übrigen Ausgangskomponenten zumischen und anschließend hydrolytisch oder nicht-hydrolytisch cokondensieren.

10 Im allgemeinen wird die wasserfreie Vorkondensation soweit durchgeführt, daß das entstehende Vorkondensat noch flüssige Konsistenz hat.

Die anschließende hydrolytische Weiterkondensation des Vorkonden-
15 sats, vorzugsweise der eingedampften Lösung des Vorkonden- sats, erfolgt vorzugsweise mit der den vorhandenen hydroly- sierbaren Gruppen äquivalenten Wassermenge, gegebenenfalls unter Zusatz eines geeigneten Katalysators bei Temperatu- ren von 20 bis 100°C, vorzugsweise 50 bis 90°C und insbe-
20 sondere 60 bis 80°C. Geeignete Katalysatoren für die hydro- lytische Weiterkondensation sind organische und anorganische Säuren und Basen, wie z.B. die für die wasserfreie Vorkondensation ge- nannten Verbindungen, wobei flüchtige Säuren und Basen, wie
25 Halogenwasserstoffe, Essigsäure, Ammoniak oder Triethyl- amin, besonders bevorzugt sind.

Nach beendeter Hydrolyse, die sich
manchmal durch Auflösen der zähflüssigen bis festen Emul-
sion aus Vorkondensat und Wasser, gegebenenfalls beim Er-
30 wärmen, zeigt, wird das Lösungsmittel abgedampft. Dies er- folgt vorzugsweise soweit, daß der Rückstand gerade noch in eine Form, z.B. in ein Rohr oder eine Linsenform, umge- gossen werden kann. Für diesen Zweck verwendete Gießformen bestehen z.B. aus einem temperaturbeständigen, nicht-
35 silicatischen Material, vorzugsweise einem organischen Po- lymerwerkstoff, wie Polypropylen oder Polytetrafluorethylen.

5 Das Kondensat wird in der Gießform gegebenenfalls bei
Temperaturen bis 150°C, vorzugsweise 70 bis 130°C und ins-
besondere 110 bis 130°C, getrocknet und auskondensiert,
wobei die Aushärtung des Kondensats innerhalb weniger
Minuten bis zu 48 Stunden, vorzugsweise 30 Minuten bis 24
10 Stunden und insbesondere 1 bis 12 Stunden erfolgt.

In einer anderen Ausführungsform der Erfindung wird
ein auf die vorstehend beschriebene Weise hydrolytisch
weiterkondensiertes Kondensat, das zumindest noch zäh-
15 flüssige Konsistenz hat und bei dem mindestens eine der
verwendeten Ausgangskomponenten eine polymerisierbare
Doppelbindung enthält, mit

- (i) sich selbst oder
- (ii) mindestens einem anderen zu wenigstens noch zähflüs-
20 siger Konsistenz weiter-kondensiertem Kondensat, bei
dem mindestens eine der verwendeten Ausgangskompo-
nenten eine polymerisierbare Doppelbindung enthält,
oder
- (iii) mindestens einem einfach ungesättigten, copolymeri-
25 sierbaren Monomer, das mit dem Kondensat homogen
mischbar oder darin löslich ist,
in Gegenwart eines Radikalbildners polymerisiert.

Die einfach ungesättigten, copolymerisierbaren Monomere
30 (iii) haben vorzugsweise hydrophilen Charakter. Spezielle
Beispiele sind (Meth)acrylsäure und deren Salze, vorzugs-
weise die Alkalimetallsalze, wie das Natriumsalz;
(Meth)acrylsäureester, wie Methyl(meth)acrylat, Ethyl(meth)-
acrylat, Butyl(meth)acrylat, Cyclohexyl(meth)acrylat,
35 Glycidyl(meth)acrylat, Ethylenglykolmono(meth)acrylat,
Diethylenglykolmono(meth)acrylat, Triethylenglykolmono-
(meth)acrylat, Allyl(meth)acrylat, 2-Hydroxy-

5 propyl(meth)acrylat, 3-Hydroxypropyl(meth)acrylat, 2-Ethoxy-ethyl(meth)acrylat, 2-Dimethylaminoethyl(meth)acrylat und 3-Methoxy-2-hydroxypropyl(meth)acrylat; (Meth)acrylsäureamide, wie (Meth)acrylamid, N-Methylol(meth)acrylamid und Dimethyl(meth)acrylamid; Allylverbindungen, wie Allyl-
10 alkohol und Allylglycidylether; N-Vinylpyrrolidon und Styrol. Unter diesen Monomeren sind Alkyl(meth)acrylsäureester, Alkoxyalkyl(meth)acrylsäureester und Hydroxyalkyl(meth)acrylsäureester mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen in der Alkyl- bzw. Alkoxygruppe sowie N-Vinylpyrrolidon besonders
15 bevorzugt.

Vorstehend und auch in den Patentansprüchen werden unter der Bezeichnung "(Meth)acryl" sowohl Acrylsäureverbindungen als auch Methacrylsäureverbindungen verstanden.

20

Die Menge des einfach ungesättigten, copolymerisierbaren Monomers (iii) wird vorzugsweise so gewählt, daß das erhaltene Copolymerisat, bezogen auf die Gesamtmolzahl, mindestens 20 Molprozent, insbesondere mindestens 40 Molprozent, der eingesetzten Kieselsäureheterosäurepolykondensatkomponente enthält.
25

Gegebenenfalls kann man die Polymerisation bzw. Copolymerisation in Gegenwart einer oder mehrerer mehrfach ungesättigter Verbindungen (iv) als Vernetzungsmittel durchführen. Spezielle
30 Beispiele für geeignete Vernetzungsmittel sind Ethylenglycoldi(meth)acrylat, Diethylenglykoldi(meth)acrylat, Triethylenglykoldi(meth)acrylat, Butylenglykoldi(meth)acrylat, Neopentylglykoldi(meth)acrylat, Pentaerythrittri(meth)acrylat, Pentaerythrittetra(meth)acrylat, Allyl-
35 (meth)acrylat, Trimethylolpropantri(meth)acrylat, Divinylbenzol und Diallylphthalat.

- 5 Die Menge des Vernetzungsmittels beträgt vorzugsweise 0,1 bis 10 Molprozent, insbesondere 0,1 bis 5 Molprozent, bezogen auf die Gesamtmolzahl des Copolymerisats.

Zur Polymerisation bzw. Copolymerisation werden die Ausgangskomponenten und ein Radikalbildner lösungsmittelfrei
10 homogen vermischt und z.B. in eine der oben genannten Gießformen gegossen.

Beispiele für geeignete Radikalbildner sind organische Peroxide, z.B. Diacylperoxide, wie Benzoylperoxid und
15 Lauroylperoxid; Ketoperoxide, wie Acetonperoxid und Cyclohexanonperoxid, Kohlenwasserstoffperoxide, wie tert.-Butylhydroperoxid, Cumolhydroperoxid und Dekahydronaphthalinhydroperoxid; Dikohlenwasserstoffperoxide, wie Di-tert.-
20 butylperoxid und Dicumylperoxid; Perketale, wie 1,1-Di-tert.-butylperoxy-3,3,5-trimethylcyclohexan; Perester, wie tert.-Butylperbenzoat, tert.-Butylperoxyisopropylpercarbonat, tert.-Butylperpivalat, tert.-Butylperoctoat, tert.-Butylcyclohexylpercarbonat und tert.-Butylpermaleinat ,
25 sowie Acetylcyclohexansulfonylperoxid. Ebenfalls geeignet sind übliche Azoinitiatoren, wie Azobisisobutyronitril. Auch aktinische Strahlung, wie α -, β oder γ -Strahlen oder UV-Licht, kann als Radikalbildner verwendet werden.

- 30 Die Menge der chemischen Radikalbildner beträgt vorzugsweise 0,001 bis 5 Gewichtsprozent, bezogen auf das Gesamtgewicht der zu polymerisierenden Komponenten.

Dem Polymerisationssystem können gegebenenfalls auch Inhibi-
35 toren, wie Hydrochinonmonomethylether, zugesetzt werden.

Die Polymerisation bzw. Copolymerisation kann thermisch oder mit UV-Licht initiiert werden. Sie wird bei Temperaturen von Raumtemperatur bis 200°C, vorzugsweise 50 bis 150°C, bei

5 Normaldruck, erhöhtem oder vermindertem Druck, z.B. einem Druck von 0,01 bis 20 bar, an der Luft oder in einer Inertatmosphäre durchgeführt.

10 Nach beendeter Polymerisation kann das Material auf ähnliche Weise wie das nach der ersten Ausführungsform erhaltene Kieselsäureheteropolykondensat weiter-verarbeitet werden.

15 Zur Herstellung von Kontaktlinsen kann man das in Form von zylindrischen Stangen anfallende Kondensat z.B. mit einer Diamantscheibe zu 4 bis 6 mm dicken Scheiben zersägen, die dann vorzugsweise nach dem spanabhebenden Drehverfahren, z.B. mit Diamanthobeln, zu Linsen verarbeitet werden können. Anschließend werden die Linsen vorzugsweise noch mit
20 Diamantpulver, Aerosil oder Tonerde poliert. Statt Diamantwerkstoffen können auch andere übliche harte Werkstoffe wie Bornitride eingesetzt werden.

25 Die erfindungsgemäßen Kieselsäureheteropolykondensate eignen sich hervorragend zur Herstellung von Linsen für den kontaktoptischen Bereich (Kontaktlinsen und Intraokularlinsen). Es versteht sich, daß für diesen Anwendungsbereich die Ausgangskomponenten und anderen Reaktionspartner, z.B. die Kondensationskatalysatoren, so gewählt werden, daß das entstehende
30 Kondensat physiologisch unbedenklich ist, d.h. keine toxischen Substanzen absondert oder Abwehrreaktionen und Reizungen hervorruft.

35 Die erfindungsgemäßen Kieselsäureheteropolykondensate haben im kontaktoptischen Bereich, d.h. bei der Verwendung in Form von Kontaktlinsen oder Intraokularlinsen oder als Bestandteile derartiger Linsen, insbesondere als Linsenkörpermaterial, unter anderem die folgenden Vorteile:

5 Sie weisen trotz ihrer geringen Wasseraufnahme eine hohe Sauerstoffpermeabilität auf; die Sauerstoffpermeabilität ist somit keine Funktion des Wassergehaltes. Trotz der geringen Wasseraufnahmefähigkeit zeigen sie hydrophiles Verhalten, so daß keine zusätzliche Oberflächenhydrophili-
10 sierung erforderlich ist. Sie sind gut benetzbar und zwar im Gegensatz zur bekannten Oberflächenhydrophilisierung auch nach einer mechanischen Bearbeitung, denn der hydrophile Charakter ist nicht auf eine Oberflächenschicht beschränkt, sondern erstreckt sich über den gesamten Linsen-
15 körner.

Ferner besitzen die erfindungsgemäßen Kieselsäureheteropolykondensate ausgezeichnete mechanische Eigenschaften, d.h. hohe mechanische Festigkeit und Formstabilität, gute
20 Elastizität und hohe Oberflächenhärte (Mohs) von bis zu mehr als 4, so daß sie z.B. durch spanabhebende Drehverfahren sehr gut zu Linsen verarbeitbar sind. Aufgrund ihrer guten mechanischen Formstabilität eignen sie sich auch zur Korrektur von Sehfehlern. Gegenüber herkömmlichen Polymerwerk-
25 stoffen haben die erfindungsgemäßen Kieselsäureheteropolykondensate außerdem einen relativ hohen Brechungsindex (um etwa 1,5), so daß dünnere Linsen eingesetzt werden können.

30 Die erfindungsgemäßen Kieselsäureheteropolykondensate eignen sich auch außerhalb des kontaktoptischen Bereichs z.B. zur Fertigung von optischen Linsen, Prismen und Kameralinsen. In diesen Anwendungsgebieten spielen die oben genannten physiologischen Kriterien naturgemäß keine Rolle.

5 Formkörper aus den erfindungsgemäßen Kieselsäureheteropoly-
kondensaten können gegebenenfalls in üblicher Weise ober-
flächenvergütet oder mit speziellen Schichten versehen
werden, z.B. mit Filterschichten oder reflektierenden
Schichten. Außerdem können den Kieselsäureheteropolykonden-
10 saten gegebenenfalls herkömmliche Additive, z.B. Farbstoffe,
zugemischt werden.

Gegenstand der Erfindung sind auch Linsen, insbesondere
Kontaktlinsen, die ganz oder teilweise aus einem erfin-
15 dungsgemäßen Kieselsäureheteropolykondensat bestehen.
Unter "teilweise" ist hierbei zu verstehen, daß das Kiesel-
säureheteropolykondensat z.B. als Teil des Linsenkörpers
oder als Oberflächenbeschichtung von herkömmlichen Linsen-
materialien vorhanden ist.

20

Die folgenden Beispiele erläutern die Erfindung.



25

30

35

B e i s p i e l 1

5

22,44 g (3-Glycidoxypropyl)trimethoxysilan und 1,14 g
Tetraethyltitanat werden in 15 ml wasserfreiem Ethanol
zum Rückfluß erhitzt. Die Lösung wird mit 2,5 ml wasser-
freier methanolischer 1 N Salzsäure versetzt und 120 Minu-
10 ten weiter unter Rückfluß erhitzt, wobei nach 30, 60 und
90 Minuten weitere 2,5 ml methanolische 1 N Salzsäure zuge-
geben werden. Die Lösung wird im Wasserstrahlvakuum bei
70°C eingedampft und der Rückstand mit 7,2 ml Wasser ver-
setzt. Es entsteht eine zähflüssige bis feste Emulsion, die
15 sich nach wenigen Minuten unter Erwärmen zu einer klaren
Lösung auflöst. Die Lösung wird im Wasserstrahlvakuum bei
70°C soweit eingedampft, daß der zähflüssige Rückstand ge-
rade noch in ein Polypropylenrohr gegossen werden kann.
Das Produkt wird 12 Stunden in dem Rohr bei 130°C getrock-
20 net, aus dem Rohr entnommen und mindestens weitere 24 Stun-
den bei 130°C wärmebehandelt. Man erhält ein klares, hartes
und kompaktes Material in Form einer zylindrischen Stange.

Das Material wird mit einer Diamantscheibe zu 5,0 mm dicken
25 Scheiben zersägt, hierauf nach dem spanabhebendem Drehver-
fahren zu Linsen verarbeitet und schließlich mit Diamant-
pulver poliert. Die erhaltenen Linsen haben einen Bre-
chungsindex von 1,495 und sind ausgezeichnet benetzbar.

30

B e i s p i e l 2

22,44 g (3-Glycidoxypropyl)trimethoxysilan und 1,92 g
Tetrabutylzirkonat werden in 15 ml Ethanol zum Rückfluß er-
35 hitzt. Die weitere Behandlung und Aufarbeitung erfolgt wie
in Beispiel 1. Man erhält ein klares, hartes und kompaktes

Material in Form eines Zylinders, das wie in Beispiel 1
5 zu Linsen verarbeitet wird. Die Linsen haben einen Brechungsindex von 1,499 und sind sehr gut benetzbar.

B e i s p i e l 3

10 21,26 g (3-Glycidoxypropyl)trimethoxysilan, 0,74 g Dimethyldiethoxysilan und 1,14 g Tetraethyltitanat werden in 15 ml Ethanol zum Rückfluß erhitzt. Die Lösung wird wie in Beispiel 1 mit methanolischer Salzsäure behandelt und eingedampft. Das klare, flüssige Vorkondensat wird mit
15 7,0 ml Wasser versetzt. Es entsteht eine zähflüssige bis feste Emulsion, die sich nach wenigen Minuten, gegebenenfalls unter Erwärmen auf dem Wasserbad, zu einer klaren Lösung auflöst. Die weitere Aufarbeitung erfolgt wie in Beispiel 1. Man erhält ein klares, hartes und kompaktes Material in Form einer zylindrischen Stange, die wie in Beispiel 1 zu Linsen verarbeitet wird.
20

B e i s p i e l 4

25 17,71 g (3-Glycidoxypropyl)trimethoxysilan und 1,14 g Tetraethyltitanat werden in 15 ml Ethanol zum Rückfluß erhitzt und mit 5,06 g Diphenyldichlorsilan versetzt. Die Lösung wird 120 Minuten weiter unter Rückfluß erhitzt, wobei nach 30, 60 und 90 Minuten jeweils 2,5 ml methanolische
30 1 N Salzsäure zugegeben werden. Die Lösung wird im Wasserstrahlvakuum eingedampft und der klare, flüssige Rückstand mit 6,5 ml Wasser versetzt. Es entsteht eine zähflüssige Emulsion, die sich nach wenigen Minuten, gegebenenfalls unter Erwärmen auf dem Wasserbad, zu einer trüben Lösung
35 auflöst. Die weitere Aufarbeitung erfolgt wie in Beispiel 1. Das zähflüssige Kondensat ist zwar vor der Trocknung noch

trüb, wird aber bei der Trocknung gemäß Beispiel 1 voll-
5 kommen klar. Man erhält ein gelbliches, kompaktes Material
in Form einer zylindrischen Stange, die wie in Beispiel 1
zu Linsen verarbeitet wird.

B e i s p i e l 5

10 15,35 g (3-Glycidoxypropyl)trimethoxysilan, 7,44 g
(3-Methacryloxypropyl)trimethoxysilan und 1,14 g Tetra-
ethyltitanat werden in 15 ml Ethanol zum Rückfluß erhitzt.
Die gelbe Lösung wird wie in Beispiel 1 mit methanolischer
15 Salzsäure behandelt und eingedampft. Das klare, flüssige
Vorkondensat wird mit 6,7 ml Wasser versetzt. Es entsteht
eine zähflüssige bis feste Emulsion, die sich nach wenigen
Minuten, gegebenenfalls unter Erwärmen auf dem Wasserbad,
zu einer klaren, gelben Lösung auflöst. Die weitere Aufar-
20 beitung erfolgt wie in Beispiel 1. Man erhält ein klares,
gelbes, hartes und kompaktes Material in Form einer zylindri-
schen Stange, die wie in Beispiel 1 zu Linsen verarbeitet
wird.

B e i s p i e l 6

25 Die klare gelbe Lösung von Beispiel 5, die bei der Behandlung
des Vorkondensats mit Wasser entsteht, wird im Wasserstrahl-
vakuum bei 70°C soweit eingedampft, daß der zähflüssige
30 Rückstand noch mit 0,05 g tert.-Butylperbenzoat homogen
verrührt werden kann. Diese Mischung wird in ein Polypropylen-
rohr gegossen und im Laufe von 12 h auf 130°C erhitzt. Das
klare und kompakte Produkt wird aus dem Rohr genommen und
weitere 24 h bei 130°C wärmebehandelt. Man erhält ein
35 gelbliches hartes und kompaktes Material in Form einer
zylindrischen Stange, das wie in Beispiel 1 zu Linsen
verarbeitet wird, wobei man jedoch als Poliermittel Tonerde
verwendet,

5

B e i s p i e l e 7 - 14

21,26 g (3-Glycidoxypropyl)-trimethoxysilan, 1,24 g
(3-Methacryloxypropyl)-trimethoxysilan und 1,14 g Tetra-
ethyltitanat werden in 15 ml Ethanol zum Rückfluß er-
10 hitzt. Diese Lösung wird wie in Beispiel 1 mit methanoli-
scher Salzsäure behandelt und eingedampft. Das klare,
flüssige Vorkondensat wird wie in Beispiel 1 mit
7,1 ml Wasser behandelt.

15 Die resultierende klare Lösung wird im Wasserstrahlvakuum
bei 70°C soweit eingedampft, daß der klare, zähflüssige
Rückstand mit den in der Tabelle angegebenen Mengen
2-Hydroxyethylmethacrylat (HEMA) oder Methylmethacrylat,
(MMA) oder 1-Vinyl-2-pyrrolidon (VP) oder Allylglycidyl-
20 ether (AGE) und gegebenenfalls 2-Ethyl-2-(hydroxymethyl)-
1,3-propandiol-trimethacrylat (TRIMA) sowie mit den in
der Tabelle angegebenen Mengen tert.-Butylperbenzoat gerade
noch zu einer homogenen Mischung verrührt werden kann.
Diese Mischungen werden in Polypropylenrohre gegossen und
25 im dicht verschlossenen Rohr innerhalb 12 h auf 130°C er-
hitzt. Die klaren und kompakten Produkte werden aus dem
Rohr genommen und weitere 24h bei 130°C wärmebehandelt.
Man erhält farblose bis gelbliche, homogene und
massive Materialien in Form zylindrischer Stangen, die wie in
30 Beispiel 6 zu Linsen verarbeitet werden.

Tabelle

Bsp.Nr.	Comonomer (g)				tBu-perbenzoat (g)
	HEMA	MMA	VP	AGE	TRIMA
7	5,60				0,05
8		4,30			0,05
9			4,78		0,05
10				4,91	0,05
11	3,12				0,03
12	12,36				0,08
13		2,40			0,03
14		6,41			0,07

5

B e i s p i e l 15

22,36 g Diethoxy-(3-glycidoxypropyl)-methyilsilan, 1,24 g
(3-Methacryloxypropyl)-trimethoxysilan und 1,14 g Tetra-
ethyltitanat werden in 15 ml Ethanol zum Rückfluß er-
hitzt und wie in Beispiel 1 mit methanolischer Salzsäure
10 vorkondensiert und das klare flüssige Vorkondensat mit
5,5 ml Wasser behandelt. Die resultierende klare Lösung
wird im Wasserstrahlvakuum bei 70°C eingedampft. Der dick-
flüssige Rückstand wird mit 12,36 g HEMA, 1,69 g TRIMA und
15 0,08 g tert.-Butylperbenzoat homogen verrührt, diese Mischung
wie in den Beispielen 7 - 14 in einem Polypropylenrohr
polymerisiert und auskondensiert. Man erhält ein klares,
homogenes und kompaktes Material in Form einer
zylindrischen Stange.

20

B e i s p i e l 16

14,17 g (3-Glycidoxypropyl)-trimethoxysilan, 7,45 g
Diethoxy-(3-glycidoxypropyl)-methyilsilan, 1,24 g (3-Meth-
acryloxypropyl)-trimethoxysilan und 1,14 g Tetraethyl-
25 titanat werden wie in Beispiel 1 in 15 ml Ethanol mit
methanolischer Salzsäure vorkondensiert und das klare, flüssi-
ge Vorkondensat mit 6,6 ml Wasser behandelt. Die resultie-
rende klare Lösung wird im Wasserstrahlvakuum bei 70°C
soweit eingedampft, daß der klare zähflüssige Rückstand mit
30 5,34 g HEMA, 0,68 g TRIMA und 0,05 g tert.-Butylperbenzoat
homogen verrührt werden kann. Diese Mischung wird wie in
den Beispielen 7 - 14 in einem Polypropylenrohr poly-
merisiert und auskondensiert. Man erhält ein gelbliches
homogenes und massives Material in Form einer zylindri-
35 schen Stange, die wie in Beispiel 6 zu Linsen ver-
arbeitet wird.

5

P a t e n t a n s p r ü c h e

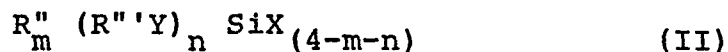
1. Kieselsäureheteropolykondensate, dadurch erhältlich,
daß man

10 a) mindestens eine im Reaktionsmedium lösliche Titan-
oder Zirkonverbindung der Formel I



in der M Titan oder Zirkon bedeutet und R
Halogen, Hydroxy, Alkoxy, Acyloxy oder einen
15 Chelatliganden darstellt;

b) mindestens ein organofunktionelles Silan der For-
mel II



20

in der R'' Alkyl, Alkenyl, Aryl, Arylalkyl, Alkyl-
aryl, Arylalkenyl oder Alkenylaryl bedeutet, R'''
Alkylen, Phenylen, Alkylenphenylen oder Alkenylen
darstellt, wobei diese Reste durch Sauerstoff-
25 oder Schwefelatome oder -NH-Gruppen unterbrochen
sein können, X Wasserstoff, Halogen, Hydroxy, Alk-
oxy, Acyloxy oder die Gruppe $-\text{NR}'_2$ (R' = Wasser-
stoff und/oder Alkyl) bedeutet, Y ein hydrophiler
Rest oder ein Rest ist, der unter den Reaktions-
30 bedingungen in einen hydrophilen Rest umgewandelt
wird, m den Wert 0, 1 oder 2 und n den Wert 1, 2
oder 3 haben, wobei $m + n$ den Wert 1, 2 oder 3 hat;
und gegebenenfalls eine oder mehrere der folgenden
Komponenten c) und/oder d):

35

5

c) Organosilane der Formel III



10

in der R'', X und n die vorstehende Bedeutung haben,
d) im Reaktionsmedium lösliche, schwerflüchtige Oxide
eines Elementes der Hauptgruppen Ia bis Va oder
der Nebengruppen IVb oder Vb des Periodensystems,
mit Ausnahme von Titan und Zirkon, oder im Reak-
tionsmedium lösliche, unter den Reaktionsbedingun-
gen ein schwer-flüchtiges Oxid bildende Verbindungen
eines dieser Elemente;

15

20

in Abwesenheit von Wasser, gegebenenfalls in Gegen-
wart eines wasserfreien Kondensationskatalysators
und gegebenenfalls in Anwesenheit eines wasserfreien
Lösungsmittels vorkondensiert und anschließend durch
Zugabe von Wasser sowie gegebenenfalls eines Konden-
sationskatalysators weiter-kondensiert, wobei, bezogen
auf die Gesamtmolzahl der Ausgangskomponenten, 1
bis 60 Molprozent der Komponente a), 20 bis 99 Mol-
prozent der Komponente b), 0 bis 40 Molprozent der
Komponente c) und 0 bis 50 Molprozent der Komponen-
te d) verwendet worden sind.

25

30

2. Kiesel säure heteropolykondensate nach Anspruch 1, da-
durch gekennzeichnet, daß zu ihrer Herstellung, bezo-
gen auf die Gesamtmolzahl der Ausgangskomponenten,
2 bis 30 Molprozent, vorzugsweise 5 bis 20 Molprozent,
der Komponente a), 50 bis 99 Molprozent, vorzugsweise
60 bis 95 Molprozent, der Komponente b), höchstens
30 Molprozent der Komponente c) und höchstens 30 Mol-
prozent der Komponente d) verwendet worden sind.

35

- 5 3. Kieselsäureheteropolykondensat nach Anspruch 1 oder 2,
 dadurch gekennzeichnet, daß die Vorkondensation in Ge-
 genwart eines sauren oder basischen Kondensationskata-
 lysators durchgeführt worden ist.
- 10 4. Kieselsäureheteropolykondensate nach einem der Ansprü-
 che 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Weiter-
 kondensation in Gegenwart eines sauren oder basischen
 Kondensationskatalysators durchgeführt worden ist.
- 15 5. Kieselsäureheteropolykondensate nach einem der Ansprü-
 che 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß das weiterkon-
 densierte Kieselsäureheteropolykondensat durch Wärme-
 behandlung bei einer Temperatur bis 150 °C, vorzugswei-
 se 70 bis 130 °C, auskondensiert worden ist.
- 20 6. Kieselsäureheteropolykondensate, dadurch erhältlich,
 daß man ein gemäß einem der Ansprüche 1 bis 4 zu zu-
 mindest noch zähflüssiger Konsistenz weiter-kondensier-
 tes Kondensat, bei dem mindestens eine Ausgangskompo-
25 nente eine polymerisierbare Doppelbindung enthält,
 mit
 i) sich selbst oder
 ii) mindestens einem anderen gemäß einem der Ansprüche
 1 bis 4 zu zumindest noch zähflüssiger Konsistenz
30 weiterkondensiertem Kondensat, bei dem mindestens
 eine Ausgangskomponente eine polymerisierbare
 Doppelbindung enthält, oder
 iii) mindestens einem einfach ungesättigten, copoly-
 merisierbaren Monomer, das mit dem Kondensat homo-
35 gen mischbar oder darin löslich ist,
 in Gegenwart eines Radikalbildners polymerisiert.

- 5 7. Kieselsäureheteropolykondensate nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß das einfach ungesättigte, copolymerisierbare Monomer (iii) ausgewählt ist unter (Meth)acrylsäure oder deren Salzen, (Meth)acrylsäureestern, (Meth)acrylsäureamiden, Allylverbindungen,
10 N-Vinylpyrrolidon und/oder Styrol.
8. Kieselsäureheteropolykondensate nach Anspruch 6 oder 7, dadurch gekennzeichnet, daß die Polymerisation zusätzlich in Gegenwart (iv) mindestens einer mehrfach ungesättigten Verbindung als Vernetzungsmittel durchgeführt worden ist.
15
9. Kieselsäureheteropolykondensate nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß das Vernetzungsmittel (iv) ausgewählt ist unter Ethylenglykoldi(meth)acrylat, Diethylenglykoldi(meth)acrylat, Triethylenglykoldi(meth)acrylat, Butylenglykoldi(meth)acrylat, Neopentylglykoldi(meth)acrylat, Pentaerythrittri(meth)acrylat, Pentaerythrittetra(meth)acrylat, Allyl(meth)acrylat,
20 Trimethylolpropantri(meth)acrylat, Divinylbenzol und/oder Diallylphthalat.
25
10. Verwendung der Kieselsäureheteropolykondensate nach einem der Ansprüche 1 bis 9 für optische Zwecke, z.B. in Form von Linsen, insbesondere Kontaktlinsen, oder als Bestandteile derartiger Linsen.
30
11. Linsen, insbesondere Kontaktlinsen, die ganz oder teilweise aus einem Kieselsäureheteropolykondensat nach einem der Ansprüche 1 bis 9 bestehen.
35